

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949
(WIGBL. S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
27. NOVEMBER 1952

DEUTSCHES PATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr. 857 364
KLASSE 120 GRUPPE 11
R 1057 IV d | 12 0"

Warren Dexter Niederhauser und
Joseph Edward Korcly, Philadelphia, Pa. (V. St. A.)
sind als Erfinder genannt worden

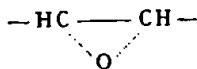
Rohm & Haas Company, Philadelphia, Pa. (V. St. A.)

Verfahren zur Herstellung von Epoxyestern
der Öl- und bzw. oder Linolsäure

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 25. Februar 1950 an
Patentanmeldung bekanntgemacht am 23. Mai 1951
Patenterteilung bekanntgemacht am 2. Oktober 1952

Die Priorität der Anmeldung in den V. St. v. Amerika vom 23. Oktober 1948 ist in Anspruch genommen

Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Epoxyestern der Öl- und Linolsäure, bei dem Ester der Öl- und Linolsäure mit Wasserstoffsuperoxyd und Ameisensäure derart umgesetzt werden, daß Epoxygruppen



an Stelle der Doppelbindungen im Säureteil des Esters gebildet werden.

Früher wurden Epoxyester der Öl- und Linolsäure in kleinem Maßstab durch Umsetzung der Fettsäure-

ester mit Peressigsäure oder Mischungen von Essigsäure und Wasserstoffsuperoxyd hergestellt. Dieses Verfahren ist jedoch gefährlich, wenn es in größerem bzw. technischem Maßstab durchgeführt wird. Das Verfahren dieser Erfindung ist indes in hohem Grad sicher, läßt sich industriell anwenden und ist gleichzeitig wirtschaftlicher als frühere Methoden. Bekanntlich wurde Perameisensäure mit Oleaten und Linolaten schon früher umgesetzt, jedoch wurden dabei mehr Dioxi- oder Formyloxyderivate der Ester als deren Epoxyderivate erhalten.

Die Epoxyderivate der Öl- und Linolsäure sind besonders als Weichmacher für viele filmbildende

Stoffe, wie Polyvinylchlorid und dessen Mischpolymerisate, geeignet. Sie sind auch ausgezeichnete Entfernungsmittel für Säuren, wie Chlorwasserstoffsäure, die in solchen Mischpolymerisaten vorhanden sind oder in ihnen entstehen und eine Verschlechterung derselben hervorrufen können. Dieses Verfahren zur Herstellung von Epoxyestern ist deshalb von erheblichem industriellem Wert.

Das Verfahren besteht in der Umsetzung der Ester der Öl- und Linolsäure bei einer Temperatur von 10 bis 100°, vorzugsweise 20 bis 75°, mit einer Mischung aus Wasserstoffsuperoxyd und Ameisensäure. Das Mengenverhältnis dieser beiden Verbindungen zum Ester ist sehr wichtig. Perameisensäure befindet sich immer im Gleichgewicht mit einer Mischung aus Wasserstoffsuperoxyd und Ameisensäure, und es ist anzunehmen, daß diese Perameisensäure die Bildung der Epoxygruppen an Stelle der Doppelbindungen im Säureteil des Esters verursacht. Während der Reaktion wird die Perameisensäure in Ameisensäure zurückverwandelt, die dann mit Wasserstoffsuperoxyd erneut reagiert und wieder Perameisensäure bildet, die mit dem Ester weiterreagiert. Dies setzt sich fort, bis das Wasserstoffsuperoxyd verbraucht ist oder bis der Ester völlig in die Epoxyverbindung übergeführt ist. Die erforderliche Höchstmenge an Ameisensäure beträgt 1 Mol je Doppelbindung und je Mol des Säureanteils des umzusetzenden Esters der Öl- und bzw. oder der Linolsäure. Es ist jedoch zweckmäßig, weniger als diese Höchstmenge an Ameisensäure zu verwenden; Mengen von 0,25 bis 0,75 Mol, vorzugsweise von 0,25 bis 0,5 Mol, je Doppelbindung sind vorteilhafter. Diese geringeren Mengen sind nicht allein aus Gründen der Wirtschaftlichkeit vorteilhafter, sondern auch aus dem Grund, weil sich mit größeren Mengen an Ameisensäure Nebenprodukte, insbesondere Dioxy- und Formyloxyderivate des Esters bilden, die nicht den Wert der Epoxyderivate besitzen. Dies zu vermeiden, ist der Zweck der vorliegenden Erfindung.

Die Menge an Wasserstoffsuperoxyd sollte mindestens 1 Mol je Doppelbindung in jedem Mol der veresterten Säure betragen. Diese Mindestmenge an Wasserstoffsuperoxyd ist erforderlich, weil dieses das Sauerstoffatom liefert, das die Epoxygruppe mit den beiden Kohlenstoffatomen der ursprünglichen Doppelbindung bildet. So ist z. B. zur völligen Umsetzung je Mol des Ölsäureesters eines einwertigen Alkohols 1 Mol Wasserstoffsuperoxyd erforderlich, da der Ester eine Doppelbindung enthält. Entsprechend sind 2 Mol Wasserstoffsuperoxyd erforderlich, um 1 Mol des Linolsäureesters eines primären Alkohols vollständig umzusetzen, da Linolsäure zwei Doppelbindungen besitzt. Die gleiche Mindestmenge, von 2 Mol H_2O_2 , wird zur Umsetzung von 1 Mol des Ölsäureesters eines zweiwertigen Alkohols benötigt. Gewöhnlich wird ein Überschuß an Wasserstoffsuperoxyd verwendet, da ein solcher den Reaktionsablauf erleichtert. Ein Überschuß von 0,1 Mol über die theoretisch erforderliche Menge von 1 Mol ist im allgemeinen zweckmäßig, aber der Überschuß kann auch 1 Mol betragen, was einer Superoxydmenge von 1 bis 2 Mol je Doppelbindung entspricht.

Alle handelsüblichen Konzentrationen des Wasserstoffsuperoxyds sind geeignet, besonders etwa 35 bis 50%.

Die Anwesenheit eines reaktionsträgen Lösungsmittels, wie gesättigter aliphatischer aromatischer oder halogenierter Kohlenwasserstoffe, ist oft vorteilhaft, da diese die Bildung von Nebenprodukten zurückdrängen. Auch eine geringe Menge Alkali von etwa 5 Gewichtsprozent oder weniger, bezogen auf Ameisensäure, ist vorteilhaft, jedoch nicht unbedingt erforderlich.

Die Reaktionstemperatur kann zwischen 10 und 100°, zweckmäßig jedoch zwischen 20 bis 75°, liegen. Die Umsetzung verläuft im allgemeinen exotherm, und die Anwendung von Peroxyden ist häufig gefährlich. Aus diesem Grunde ist es unbedingt erforderlich, die Temperatur sorgfältig zu überwachen, da bei höherer Temperatur auch Nebenreaktionen stattfinden können. Wie jedoch oben bereits erwähnt, ist das Verfahren dieser Erfindung viel sicherer und leichter zu beherrschen als andere Verfahren, die früher für die Herstellung von Epoxyestern der Öl- und Linolsäure vorgeschlagen wurden.

Folgende Ester einwertiger und mehrwertiger Alkohole der Öl- und Linolsäure können nach dem Verfahren dieser Erfindung umgesetzt werden: mono- und -trisubstituierte Carbinol-, wie Äthyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-, Amyl-, n-Octyl-, 2-Äthylhexyl-, Octadecyl-, Lauryl-, Cyclohexyl- und Benzylester; ferner Ester mehrwertiger Alkohole, wie Äthylenglykol, 1, 2-Propylenglykol, 2-Äthylhexandiol-1, 3; Butandiol-1, 2; Butandiol-1, 3; Butandiol-1, 4; Dodekandiol-1, 12; Polyalkylenglykole, wie Diäthylenglykol, Glycerin; Pentäerythrit und Isomeren, wie Homologen der genannten Alkohole. Ester gemischter Alkohole lassen sich in gleicher Weise leicht umsetzen, z. B. eine Mischung von Äthyloleat und tert.-Butyl-oleat oder Benzyl-oleat und Cyclohexyl-oleat oder Octyl-oleat und Dodecyl-oleat u. dgl. Nicht nur Mischungen von Estern, sondern auch gemischte Ester können in gleicher Weise behandelt werden, z. B. Äthyl-oleat, linol-oleat, Glycerindioleatmonolinol-oleat, Butyl-oleat usw. Die halbtrocknenden Öle, vor allem Soja-oleat und gesättigten Monocarbonsäuren, vor allem Stearinsäure, darstellen, gehören vorzugsweise in den Rahmen dieser Erfindung. Wenn z. B. Soja-oleat nach dem vorliegenden Verfahren behandelt wird, werden die Doppelbindungen des Ölsäureglycerinesters und des Linolsäureglycerinesters in Epoxygruppen umgewandelt, und die Anwesenheit der Ester gesättigter Säuren beeinflusst die Umsetzung nicht. Die Menge an ungesättigten Verbindungen in den halbtrocknenden Ölen, die für die zu verwendende Mengen Wasserstoffsuperoxyd und Ameisensäure maßgebend ist, ist gewöhnlich bekannt oder kann schnell durch Standardmethoden, wie Bestimmung der Brom- und Jodzahl, festgestellt werden. Ester substituierter Alkohole z. B. von Polyäthylenglykolen lassen sich verwenden, vorausgesetzt, daß der Substituent im Alkoholrest reaktionsträge ist, d. h. daß der Substituent mit dem Wasserstoff-

superoxyd unter den Umsetzungsbedingungen nicht reagiert. Es empfiehlt sich also, daß der veresterte Alkohol keine aliphatischen oder alicyclischen ungesättigten Bindungen enthält. Am geeignetsten sind also die Öl- und Linolsäureester gesättigter und nicht substituierter Alkohole, wie Alkanole, Alkanole, Alkantriole und Alkantetrole.

Die folgenden Beispiele sollen das Verfahren der Erfindung erläutern.

Beispiel 1

200 g Sojabohnenöl (entsprechend 1,1 Mol olefinischer Bindungen) und 16,9 g (0,33 Mol) 90%ige Ameisensäure wurden in einem Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler, Thermometer und mechanischem Rührer gemischt. Unter Rühren der Mischung wurden 74,8 g 50%iges Wasserstoffsuperoxyd (1,1 Mol) langsam zugefügt. Während des Zuges wurde die Temperatur mit Hilfe eines Kühlbades auf 25 bis 28° gehalten. Nach etwa 15 Minuten begann die Temperatur zu steigen; sie wurde durch Kühlen auf nicht über 42° gehalten. Nach Ablauf der exothermen Reaktion wurde die Mischung auf Zimmertemperatur abgekühlt, auf dieser Temperatur unter Rühren 24 Stunden gehalten und anschließend die Mischung in zwei Schichten getrennt. Die wäßrige Schicht wurde abgetrennt und verworfen; die ölige Schicht wurde durch Waschen mit einer gesättigten wäßrigen Natriumbicarbonatlösung und dann mit Wasser neutralisiert. Das Öl wurde darauf bei 100° im Vakuum getrocknet und filtriert. Die Ausbeute bestand aus 211 g eines hellgelben Öls mit einer Viskosität von 290 Centipoise und einer Farbe von 2 nach der Skala von Gardner-Holdt. Es besaß einen Epoxy-Sauerstoffgehalt von 6%, wie durch Messungen nach der Methode von Nicolet und Poulter, abgeändert nach Swern (Ind. & Engng. Chem., Analytical edition, Bd. 19, S. 414 [1947]) festgestellt wurde.

In einem ähnlichen Versuch, der vom Beispiel 1 lediglich darin abwich, als für jedes Mol olefinischer Bindung im Sojabohnenöl 2 Mol Ameisensäure angewendet wurden, betrug der Epoxy-Sauerstoffgehalt des Produktes nur 1,92%. Die Viskosität des Produktes betrug 8700 Centipoise; dadurch ist bewiesen, daß es vorteilhaft ist, nur so wenig Ameisensäure zu verwenden, daß die Reaktion sich in dem gewünschten Maß gerade noch vollzieht.

Beispiel 2

Zu 302 g Propylendioleat (äquivalent 0,5 Mol Ester, jedoch 1 Mol ungesättigter Bindungen, da zwei veresterte Säurereste je Mol Ester vorhanden sind), gelöst in 325 g Tetrachlorkohlenstoff, wurden 35,8 g (0,7 Mol) 90%iger Ameisensäure in einem Reaktionskolben mit Thermometer, Rückflußkühler und mechanischem Rührer gegeben. Unter Rühren wurden der Mischung 145,7 g (1,5 Mol) 35%ige wäßrige Wasserstoffsuperoxydlösung im Verlauf 1 Stunde langsam zugefügt. Die Temperatur wurde zwischen 25 und 35° gehalten und 24 Stunden weiter-

geführt, worauf die wäßrige und ölige Schicht voneinander getrennt wurden. Die ölige Schicht wurde gewaschen, mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von Natriumcarbonat neutralisiert und der Tetrachlorkohlenstoff im Vakuum abgetrieben. Das Produkt besaß einen Epoxy-Sauerstoffgehalt von 4,65% (theoretischer Wert = 5,0%).

Beispiel 3

Zu 73 g Octyloleat (0,185 Mol) wurden 4,7 g 90%ige Ameisensäure (0,09 Mol) gegeben. Die Mischung wurde gerührt und 19,8 g 35%iges Wasserstoffsuperoxyd (0,2 Mol) im Verlauf von 5 Minuten zugefügt. Die Mischung wurde noch 26 Stunden gerührt, worauf das ölige Produkt abgetrennt und, wie oben beschrieben, getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 74,3 g einer hellgelben klaren Flüssigkeit mit einer Viskosität von 20 Centipoise und einem Sauerstoffgehalt von 3,45% (theoretischer Wert = 3,9%).

Beispiel 4

In gleicher Weise wurde das Epoxyd von Methyl-oleat hergestellt. Eine Mischung von 592 g (2 Mol) Methyl-oleat, 34 g 90%iger Ameisensäure (0,66 Mol) und 136 g 50%igem Wasserstoffsuperoxyd (2 Mol) wurde gerührt und 24 Stunden auf 30 bis 40° gehalten, worauf die ölige Schicht von der wäßrigen Schicht abgetrennt, gewaschen und in der oben beschriebenen Weise getrocknet wurde. Das Produkt wog 611 g und besaß einen Epoxy-Sauerstoffgehalt von 3,48%.

Die im wesentlichen gleiche Verfahrensweise wird bei der Umsetzung anderer Ester der beiden Säuren durchgeführt, z. B. bei Lauryloleat oder -linolat, Butyloleat oder -linolat, Cyclohexyloleat oder -linolat, den Mono-, Di- und Trioleaten und -linolaten des Glycerins, Äthylendioleat und -dilinol, Benzoyloleat und -linolat und anderer. Der Erfolg des Verfahrens hängt mehr von den Reaktionsbedingungen und den Mengenverhältnissen der Ausgangsstoffe als von der Art des Esters der Öl- oder Linolsäure ab. Durch das Verfahren dieser Erfindung wird die Bildung von Dioxy- oder Formyloxyderivaten der Ester nahezu völlig ausgeschaltet.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Epoxyestern der Öl- und bzw. oder Linolsäure mit Alkoholen, die von nichtbenzolartigen ungesättigten Bindungen frei sind, dadurch gekennzeichnet, daß die im Säurerest ungesättigten Ester mit einer Mischung aus Wasserstoffsuperoxyd und Ameisensäure bei einer Temperatur von 10 bis 100°, zweckmäßig 20 bis 75°, umgesetzt werden, wobei Wasserstoffsuperoxyd in einem Mengenverhältnis von 1 bis 2 Mol je Doppelbindung in jedem Mol der veresterten Säure und die Ameisensäure in einem Mengenverhältnis von 0,25 bis 1,0 Mol, zweckmäßig 0,25 bis 0,75 Mol, vorzugsweise 0,25 bis 0,5 Mol, je Doppelbindung in jedem Mol der veresterten Säure verwendet wird.

4

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als umzusetzende Ester gemischte Ester eines nicht substituierten, gesättigten, aliphatischen, mehrwertigen Alkohols mit einer Mischung der Öl- und Linolsäure, gemischte Ester des Glycerins mit einer Mischung der Öl-

und Linolsäure oder Ester eines Alkohols mit Öl- oder Linolsäure verwendet.

10

Angezogene Druckschriften:

Chemical Abstracts Bd. 43 [1949], S. 3660.